



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

①⑫ **Patentschrift**
①⑩ **DE 197 58 335 C 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 F 1/44

②① Aktenzeichen: 197 58 335.0-33
②② Anmeldetag: 22. 12. 97
④③ Offenlegungstag: –
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 3. 99

DE 197 58 335 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**
Mediport Kardiotechnik GmbH, 12247 Berlin, DE

⑦④ **Vertreter:**
Patentanwälte Gulde Hengelhaupt Ziebig, 10785
Berlin

⑦⑦ **Erfinder:**
Buske, Norbert, Dr., 12437 Berlin, DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:**
DE 43 27 826 A1
US 42 08 294
US 39 17 538
NL-Z: Journ.Magn.Magn.Mat. 39 (1983) 99-106;

⑤④ **Magnetflüssigkeit auf der Basis unpolarer Trägerflüssigkeit und Verfahren zur Herstellung**

⑤① Die Erfindung bezieht sich auf neue Magnetflüssigkeiten auf der Basis unpolarer Trägerflüssigkeit und auf ein Verfahren zur Herstellung. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf Basis unpolarer organischer Lösungsmittel, die magnetische Nanometerteilchen aus Magnetit, Maghemit oder Ferriten enthalten, mit höherer Konzentration an Nanometerteilchen anzubieten, deren Sättigungsmagnetisierung über 90 mT bei Viskositäten kleiner als 100 mPa·s liegen, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Magnetflüssigkeiten vorzuschlagen. Die Lösung erfolgt mit einer Magnetflüssigkeit, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die magnetischen Nanometerteilchen eine Adsorptionsschicht aus amphiphilen Molekülen mit kurzkettigen hydrophoben Resten aufweisen und die unpolare organische Trägerflüssigkeit im wesentlichen keine Tenside enthält, und einem Verfahren zur Herstellung.

DE 197 58 335 C 1

Die Erfindung bezieht sich auf neue Magnetflüssigkeiten auf der Basis unpolarer Trägerflüssigkeit und auf ein Verfahren zur Herstellung gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1 und 7.

Magnetflüssigkeiten sind stabile Feststoffdispersionen mit superparamagnetischen Eigenschaften, deren Teilchen weder im Erdschwere- noch im Magnetfeld sedimentieren.

Superparamagnetische Eigenschaften zeichnen sich dadurch aus, daß entsprechende Materialien selbst keine Magnete, jedoch in einem Magnetfeld manipulierbar sind.

Magnetflüssigkeiten bestehen im wesentlichen aus drei Komponenten.

Die magnetische Komponente sind Feststoffteilchen, aus ferri- oder ferromagnetischen Materialien mit einer Größe von 3–50 nm. Eine weitere Komponente sind Tenside, die als einfache oder doppelte Adsorptionsschicht die Feststoffteilchen umhüllen. Die dritte Komponente ist eine Trägerflüssigkeit, in der die Teilchen als disperse Phase homogen und stabil verteilt sind.

Tensidmoleküle sind sogenannte amphiphile Moleküle, die sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften besitzen. Die enthaltenen hydrophilen Gruppen werden an den Teilchenoberflächen unter Bildung von monomolekularen Adsorptionsschichten chemisch fixiert. Als hydrophile, chemisch sorbierbare Moleküle eignen sich Carbonsäure-, Sulfonat-, Sulfat- und Phosphatgruppen, aber auch Aminogruppen. Die magnetischen Nanometerteilchen bestehen beispielsweise aus Magnetit, Maghemit oder Ferriten.

Die Sättigungsmagnetisierung, daß heißt die Konzentration an Nanometerteilchen, von Magnetit-Magnetflüssigkeiten auf organischer Basis wird im allgemeinen mit 20 bis 50 mT angegeben. Es ist bekannt, daß nur in einigen Fällen dieser Wert überschritten werden konnte. So gibt Ferrofluidics Corp., Nashua, USA in ihrem Katalog eine höchste Sättigungsmagnetisierung mit 90 mT von kohlenwasserstoffbasierten Magnetit-Magnetflüssigkeiten an. Scholten zitiert in JMMM 39 (1983) 99–106 eine erreichte Sättigungsmagnetisierung von 100 mT bei Magnetit-Magnetflüssigkeiten, doch hat diese Magnetflüssigkeit bereits eine extrem hohe Viskosität, die ihre Gebrauchswerteigenschaften stark einschränkt.

Der Wert der Sättigungsmagnetisierung wird im Prinzip durch folgende Faktoren begrenzt: den Partikeldurchmesser der Feststoffkomponente, also den Abmessungen des magnetischen Partikelkerns, der Ausdehnung der Partikelhülle, also der Adsorptionsschichtdicke, der Konzentration der modifizierten Teilchen in der Trägerflüssigkeit und der Viskosität der Trägerflüssigkeit mitsamt ihren gelösten Bestandteilen.

Der Partikeldurchmesser ist herstellungsbedingt festgelegt. Die Adsorptionsschichtdicke ergibt sich aus der Länge des adsorbierten amphiphilen Moleküls. Die Auswahl der Tenside ist begrenzt. Ölsäure ist eine bevorzugte Substanz, weil sie die Teilchen sehr gut in organischen Trägerflüssigkeiten stabilisiert. Sie ist eine ungesättigte Verbindung mit insgesamt 18 Kohlenstoffatomen und kann auf Grund der Doppelbindung in der Kohlenstoffkette die chemische Stabilität nachteilig beeinflussen.

Zur Modifizierung der Teilchen werden die Säuren in der wäßrigen Phase als Salze gelöst und im alkalischen Milieu an die Teilchen chemisorbiert. Die Teilchen werden dadurch hydrophob und können anschließend in einer unpolaren Trägerflüssigkeit stabil dispergiert werden. Diese Verfahrensweise gelingt aber nur unter Verwendung von Ölsäure allein

oder mit Mischungen aus mittelkettigen ungesättigten und gesättigten Fettsäuren mit C₁₅-C₁₉-Kohlenstoffatomen, wobei der Anteil der ungesättigten Komponente wenigstens 50 Gew.-% beträgt.

Die Erhöhung der Teilchenkonzentration erfolgt meist durch Verdampfen der Trägerflüssigkeit. Dabei erhöht sich aber auch der Anteil der nicht verdampfenden amphiphilen Substanzen, die herstellungsbedingt im Überschuß in der Trägerflüssigkeit vorhanden sind. Dieser Anteil kann über 50% der Trägerflüssigkeit in der Endstufe der Konzentrierung ausmachen und bestimmt dadurch wesentlich die Viskosität der Magnetflüssigkeit. Bekannt ist, daß die Tensidkonzentration im Dispersionsmedium von magnetischen Flüssigkeiten organischer Basis durch Umfällung nach US 3917538 etwas verringert werden kann. Dabei stellt man zuerst die Magnetflüssigkeit auf organischer Basis nach dem Stand der Technik her und setzt ihr Lösungsmittel zu, die die Teilchen zum Ausfällen und zum Sedimentieren bringen. Das tensidhaltige Dispersionsmittel wird dekantiert und durch ein alternatives tensidhaltiges Lösungsmittel ersetzt. Durch Erwärmen werden die Teilchen unter Bildung einer Magnetflüssigkeit redispersiert. Dieses Verfahren führt im Ergebnis zu keiner drastischen Verringerung der Tensidkonzentration in der Trägerflüssigkeit.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf Basis unpolarer organischer Lösungsmittel, die magnetische Nanometerteilchen aus Magnetit, Maghemit oder Ferriten enthalten, mit höherer Konzentration an Nanometerteilchen anzubieten, deren Sättigungsmagnetisierung über 90 mT bei Viskositäten kleiner als 100 mPa · s liegen, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Magnetflüssigkeiten vorzuschlagen.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 1 und 7 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Magnetflüssigkeiten, ausschließlich aus wäßrigen Magnetflüssigkeiten hergestellt werden können, deren Teilchen eine innere und äußere Adsorptionsschicht tragen, wobei die innere Schicht an den Teilchen chemisorbiert ist und aus aliphatisch gesättigten Fettsäuren mit C₈ bis C₁₅ Kohlenstoffatomen besteht. Die Zusammensetzung der zweiten äußeren Adsorptionsschicht ist dabei von untergeordneter Bedeutung. Sie kann aus nichtionischen, anionischen oder kationischen amphiphilen Molekülen bestehen.

Erfindungsgemäß werden in einem Schritt sowohl die Tenside der äußeren Schicht als auch die im Dispersionsmedium gelösten Tenside durch Fällungs- und Waschprozesse extrahiert. Es werden mehrere Waschvorgänge mit Wasser und tensidmischbaren Lösungsmitteln, wie Ethanol, Methanol und Aceton durchgeführt. Dabei bleibt die innere Adsorptionsschicht voll erhalten. Die Teilchen werden durch das Fehlen der äußeren Schicht hydrophob.

Anschließend können die auf diese Weise hydrophobierten Nanometerteilchen nach Zusatz von Kohlenwasserstoffen wie Octan oder Petroleum unter Rühren redispersiert werden. Nach Entfernen von Aceton-, Ethanol- und Wasserresten erhält man stabile Magnetflüssigkeiten mit Sättigungsmagnetisierungen bis zu 160 mT auf Basis der zugesetzten organischen Trägerflüssigkeit.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise schließt vorteilhafterweise ein, daß die gewöhnlich im großen Überschuß in der Trägerflüssigkeit vorhandenen Tenside infolge der Waschprozesse aus dem Sedimentkuchen, der aus den hydrophobierten Nanometerteilchen besteht, entfernt werden. Damit enthält die organische Trägerflüssigkeit so gut wie keine freien Tenside. Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Magnetflüssigkeit kann dadurch höhere Werte annehmen.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist, daß aus den gesammelten Waschlösungen durch Destillation die eingesetzten Lösungsmittel sowie die ausgewaschenen Tenside zurückgewonnen und wieder neu eingesetzt werden können.

Die Erfindung wird im folgenden an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Ausgangsprodukt für die Herstellung einer erfindungsgemäßen Magnetflüssigkeit ist eine wäßrige Magnetflüssigkeit mit einer Sättigungsmagnetisierung von 20 mT, die Nanometerteilchen aus Magnetit enthält, die durch eine sogenannte Bilschicht stabilisiert sind. Die innere stabilisierende Adsorptionsschicht zum Magnetit ist Laurinsäure und die zweite äußere Schicht besteht aus einem nichtionischen Tensid aus C₁₂-C₁₄-Alkoholen mit Ethoxygruppen. Zu 100 ml dieses Ausgangsproduktes wird unter Rühren 150 ml Ethanol gegeben. Die Magnetitteilchen aggregieren und bilden einen Sedimentkuchen. Die überstehende Lösung, die Wasser, Ethanol und Tensid enthält wird abgegossen und zum Zwecke der Wiedergewinnung des Ethanols und des gelösten Tensids aufgearbeitet und gegebenenfalls wiederverwendet. Anschließend wird der Sedimentkuchen zweimal mit Aceton gewaschen. Durch Anlegen eines Magneten bildet sich schnell ein Sediment, so daß die überstehende Acetonlösung und noch weitere gelöste Tensidreste aufgearbeitet werden können. Dem aus nun hydrophobierten Nanometerteilchen bestehenden Sediment werden 20 ml iso-Octan zugesetzt und die Teilchen redispersiert. Danach wird die Lösung wiederum auf einen Magneten gestellt, wobei eine teilchenfreie Phase aus den Resten der Waschlösung gebildet wird, die dann abgegossen wird. Dann wird die Dispersion in einer Destillationsapparatur mit Wasserabscheider zum Sieden gebracht. Nach Abtrennung von Restaceton, Restethanol und Restwasser erhält man eine stabile Magnetflüssigkeit auf der Basis von iso-Octan mit einer Sättigungsmagnetisierung von 100 mT.

Gemäß an sich bekannter Verfahrensweisen werden nun die instabilen Teilchen durch Filtrieren entfernt. Durch Abdampfen von iso-Octan kann die Magnetflüssigkeit weiter aufkonzentriert bzw. in ein anderes unpolares organisches Lösungsmittel überführt werden. Bei diesen Verfahrensschritten sind Sättigungsmagnetisierungen der Magnetflüssigkeit von 160 mT erreichbar.

Beispiel 2

Ausgangsmagnetflüssigkeit ist eine alkalisch eingestellte wäßrige Magnetit-Magnetflüssigkeit, in der die Teilchen durch eine innere Adsorptionsschicht aus Laurinsäure und eine äußere Adsorptionsschicht aus dem Ammoniumsalz der Laurinsäure gemäß US 42 08 294 stabilisiert ist und deren Sättigungsmagnetisierung 15 mT beträgt.

Durch Zugabe von Ethanol und/oder Aceton werden die wasserlöslichen Substanzen aus der äußeren Adsorptionsschicht und der Trägerflüssigkeit entfernt, indem die überstehende Ethanol/Aceton-haltige wäßrige Lösung von dem gebildeten Teilchensediment dekantiert wird und das Sediment mehrmals mit Ethanol und/oder Aceton gewaschen wird. Nach Beendigung des Waschvorgangs werden die nun hydrophoben Teilchen in Petroleum überführt und geringfügige Reste von Wasser/Ethanol/Aceton durch Destillation abgetrennt. Endprodukt ist eine magnetische Flüssigkeit auf Basis von Petroleum mit einer Sättigungsmagnetisierung von 135 mT bei einer Viskosität bei 27°C von 80 mPa · s.

Beispiel 3

Als Ausgangsmagnetflüssigkeit wird eine pH-neutrale Magnetit-Magnetflüssigkeit verwendet, deren Teilchen eine innere Adsorptionsschicht aus Laurinsäure und eine äußere Adsorptionsschicht aus ethoxylierten Alkoholen gemäß DE 43 27 826 A1 haben und deren Sättigungsmagnetisierung 20 mT beträgt. Durch Zugabe von Ethanol und/oder Aceton werden wie im Beispiel beschrieben, die wasserlöslichen Substanzen aus der äußeren Adsorptionsschicht und der Trägerflüssigkeit entfernt und in iso-Octan überführt. Geringfügige Reste von Wasser/Ethanol/Aceton werden abgetrennt. Endprodukt ist eine magnetische Flüssigkeit auf Basis von iso-Octan mit einer Sättigungsmagnetisierung von 155 mT bei einer Viskosität bei 27°C von 80 mPa · s.

Beispiel 4

Als Ausgangsmagnetflüssigkeit wird die in Beispiel 2 genannte pH-neutrale Magnetit-Magnetflüssigkeit auf wäßriger Basis verwendet. Die Magnetflüssigkeit wird durch Temperaturerhöhung auf 30–95°C, vorrangig 50–85°C erwärmt und in einem äußeren Magnetfeld wird das in der Trägerflüssigkeit enthaltene Tensid mit einem Teil der Trägerflüssigkeit sodann teilweise entfernt, und als Zwischenprodukt eine neue Magnetflüssigkeit auf wäßriger Basis mit einer Sättigungsmagnetisierung von 40 mT bei einer Viskosität von 3 mPa · s bei 27°C erhalten. Das Zwischenprodukt wird weiterverarbeitet, indem durch Zugabe von Ethanol und/oder Aceton die wasserlöslichen amphiphilen Tenside aus der äußeren Adsorptionsschicht entfernt werden und die nun hydrophoben Teilchen in Petroleum überführt werden. Geringfügige Reste von Wasser/Ethanol/Aceton werden destillativ abgetrennt. Endprodukt ist eine magnetische Flüssigkeit auf Basis von Petroleum (Siedepunkt bei Normaldruck: 200°C) mit einer Sättigungsmagnetisierung von 140 mT bei einer Viskosität bei 27°C von 100 mPa · s.

Patentansprüche

1. Magnetflüssigkeit auf der Basis einer unpolaren Trägerflüssigkeit, in denen mit Tensiden stabilisierte ferro- oder ferrimagnetische Nanometerteilchen dispergiert sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß die magnetischen Nanometerteilchen eine Adsorptionsschicht aus amphiphilen Molekülen mit kurzkettigen hydrophoben Resten aufweisen und die unpolare organische Trägerflüssigkeit im wesentlichen keine Tenside enthält.
2. Magnetflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanometerteilchen aus Magnetit, Kobaltferrit, Mangan-Zinkferrit und/oder Maghemit mit einer Teilchengröße von 3–50 nm bestehen.
3. Magnetflüssigkeit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphilen Moleküle aliphatische Moleküle mit hydrophilen und kurzkettigen hydrophoben Gruppen sind.
4. Magnetflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen Gruppen Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure- sowie primäre oder sekundäre Amingruppen sind.
5. Magnetflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Bestandteile der kurzkettigen aliphatischen Moleküle C₈-C₁₅-Kohlenstoffatome aufweisen.
6. Magnetflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die kurzkettigen aliphatischen Moleküle kurzkettige Fettsäuren wie Ca-

pron-, Laurin- und Myristinsäure oder deren Salze sind.

7. Verfahren zur Herstellung von Magnetflüssigkeiten auf Basis einer unpolaren Trägerflüssigkeit nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß einer magnetischen Flüssigkeit auf der Basis einer wäßrigen Trägerflüssigkeit mit Nanometerteilchen, die zur Stabilisierung zwei Adsorptionsschichten aufweisen, ein Lösungsmittel zugesetzt wird, das die äußere Adsorptionsschicht entfernt und anschließend ein Austausch des gebildeten Gemisches Lösungsmittel/Wasser gegen ein unpolares Lösungsmittel erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetische Flüssigkeit auf der Basis einer wäßrigen Trägerflüssigkeit mit einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch aus mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln vermischt wird, daß nach dem Ausfällen des Sedimentes die überstehende Lösung abgetrennt und das Sediment mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln gewaschen wird, daß danach ein unpolares organisches Lösungsmittel zugesetzt wird; in dem die Nanometerteilchen redispersiert werden und daß anschließend die Dispersion ggf. einer Destillationsbehandlung unterzogen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsprodukt magnetische Flüssigkeiten auf der Basis von wäßrigen Trägerflüssigkeiten solche eingesetzt werden, deren Nanometerteilchen in ihrer ersten inneren Adsorptionsschicht aus kurzkettigen Aliphaten und in ihrer zweiten Adsorptionsschicht aus nichtionischen, anionischen oder kationischen Tensiden bestehen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als kurzkettige Aliphaten solche mit C₈-C₁₅-Kohlenstoffatome eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschflüssigkeiten mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie Ethanol und Aceton eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Sediment aus Nanometerteilchen mehrmals gewaschen wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zum Austausch bzw. zur Redispersierung unpolare organische Lösungsmittel wie Petroleum niedrig- oder höhersiedende, natürliche oder synthetische Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

55

60

65